4 1928

1928 No. 8

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 120

ACHTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller, Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden. (Nach Versuchen von Helmut Herrmann und Gerhard Spielmeyer) 193

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und Heinrich Pabst, Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe. (Gleichzeitig 12. Mitteilung über Thiophenole) . . 199

A. E. Tschitschibabin, Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure 214

F. Chemnitius, Über eine Methode der technischen Gewinnung des Scopolamins 221

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden

Von

Gustav Heller

(Nach Versuchen von **Helmut Herrmann** und **Gerhard Spielmeyer**)

(Eingegangen am 25. Juli 1928)

Wie Knoevenagel[1]) gezeigt hat, lassen sich aus zwei Molekülen Desoxybenzoin durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod zwei Wasserstoffatome herausnehmen und es entstehen isomere als Bidesyl und Isobidesyl bezeichnete Substanzen I.

I. $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$ $\qquad$ $\begin{matrix} C_6H_5.C.CN \\ \| \\ C_6H_5.C.CN \end{matrix}$ II.

Beim Benzylcyanid dagegen geht, wie derselbe Forscher[2]) fand, die Oxydation weiter und es bildet sich Dicyanstilben II. In derselben Weise lassen sich aus den drei isomeren Nitrobenzylcyaniden die entsprechenden Dinitrodicyanstilbene erhalten.[3])

Wenn nun im Benzylcyanid ein weiteres Wasserstoffatom substituiert ist, wie im Methylbenzylcyanid $C_6H_4CH(CH_3)CN$ oder Benzylbenzylcyanid, so bleibt begreiflicherweise unter gleichen Bedingungen die Umsetzung bei der Bildung von Bernsteinsäurederivaten III stehen.[4])

III. $\begin{matrix} C_6H_5.C(R).CN \\ | \\ C_6H_5.C(R).CN \end{matrix}$ $\qquad$ $\begin{matrix} C_6H_5.C(CO.R)CN \\ | \\ C_6H_5.C(CO.R)CN \end{matrix}$ IV.

Es fand sich dann, daß die Oxydation im selben Sinne durch verschiedene Dehydrierungsmittel erfolgt, wenn Säurereste in das Benzylcyanid eingetreten sind, wie im Aceto-

[1]) Ber. **21**, 1358 (1888). [2]) Ber. **25**, 286 (1892).

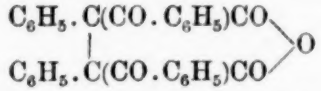
[3]) G. Heller, Ann. Chem. **332**, 279, 283 (1909); **358**, 358 (1908).

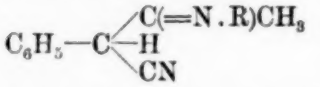
[4]) Chalanay u. Knoevenagel, Ber. **25**, 289 (1892).

benzylcyanid und Benzoylbenzylcyanid, entsprechend dem Schema IV. Besonders lebhaft oxydiert salpetrige Säure, aber auch Salpetersäure, weniger gut Wasserstoffsuperoxyd, ferner wie vorher Natriumalkoholat und Jod. Die Reindarstellung der Substanzen ist durch Bildung von Nebenprodukten und stereoisomeren Verbindungen erschwert. Speziell bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetobenzylcyanid sind mehrere Substanzen erhalten worden, die einander isomer sind, doch hat sich die Herausarbeitung als nicht ganz einwandfrei erwiesen, so daß nur das Hauptprodukt beschrieben wird. (Nebenbei bildet sich p-Nitrobenzoesäure, indem wie beim Benzylcyanid die Nitrogruppe zuerst in die p-Stelluug eintritt und dann Spaltung und Oxydation erfolgt.)

Bemerkenswert ist noch, daß zwar bei Einwirkung von Natriumäthylat und Jod auf Acetobenzylcyanid Diacetodiphenylbernsteinsäuredinitril gebildet wurde, daß dagegen bei größerer Verdünnung die Acetylreste nachträglich abgespalten waren und Diphenylbernsteinsäurenitril resultierte.

Die Verseifung der Substanzen bot große Schwierigkeiten und es konnten keine krystallisierenden Derivate erhalten werden. Nur bei einem Versuche, durch langes Stehen des Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitrils mit konz. Schwefelsäure, bildete sich das Anhydrid der zugehörigen Säure V.

V. 

 VI.

Vom Acetobenzylcyanid ließen sich ohne Schwierigkeit das Anil VI und das Phenylhydrazon erhalten.

Beschreibung der Versuche

Diacetdiphenylbernsteinsäuredinitril (IV) (Herrmann)

6,4 g Acetobenzylcyanid [dargestellt nach Beckh[1])] wurden in 64 g Eisessig unter Erwärmen gelöst, dann in Eis gekühlt und tropfenweise 2,8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zugegeben; die Abscheidung des Oxydationsproduktes beginnt alsbald und wird durch 24 stündiges Stehen in der Kälte vervollständigt. Das Rohprodukt gibt beim Behandeln mit kaltem

[1]) Ber. 31, 330 (1898).

Alkohol eine gelbe Verunreinigung ab und wird durch viermaliges Umkrystallisieren aus Methanol rein vom Schmp. 173° erhalten, 0,63 g. Die aus den Mutterlaugen ausgefällte Substanz enthält andere Verbindungen und ist schwer zu reinigen.

4,25 mg gaben 11,82 mg CO_2 und 1,92 mg H_2O.
0,1303 g „ 10,1 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
C	75,92	75,85 %
H	5,10	5,05 „
N	8,86	8,90 „

Ebensowenig glatt entsteht die gleiche Substanz (mit Spielmeyer), wenn man als Oxydationsmittel 100prozent. Salpetersäure verwendet, die mit 2 Tln. Eisessig verdünnt ist und unter Kühlung arbeitet, auch soll nicht mehr als 1 g Acetobenzylcyanid genommen werden. Arbeitet man mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36, so tritt die Reaktion erst bei Zimmertemperatur ein. Das ausgeschiedene Produkt enthält etwa 30% p-Nitrobenzoesäure, welche durch Sodalösung ausgezogen und identifiziert wurde. Durch wiederholte Krystallisation ließ sich dann das gleiche Dinitril vom Schmp. 173° erhalten. Es konnten aus den Mutterlaugen durch häufige Krystallisationen anscheinend isomere Verbindungen isoliert werden[1]), doch ließen sie sich nicht einwandfrei rein darstellen.

1,59 g Acetobenzylcyanid (mit Herrmann) wurden zu einer Lösung von 0,23 g Natrium in der zehnfachen Menge Methanol gegeben und etwas erwärmt; das gebildete Natriumsalz versetzte man mit einer ätherischen Lösung von 1,27 g Jod, worauf Umsetzung erfolgte; nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 173—174°, Ausbeute gering.

4,598 mg gaben 12,76 mg CO_2 und 2,22 mg H_2O.
4,31 mg „ 0,33 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
C	75,92	75,68 %
H	5,10	5,4 „
N	8,86	8,81 „

Das Diacetodiphenylbernsteinsäuredinitril ist im allgemeinen leicht löslich. Es wurden viele Versuche angestellt, um die Substanz zu verseifen, doch ohne brauchbare Resultate.

[1]) Vgl. Dissertation Gerhard Spielmeyer. Leipzig 1925.

Diphenylbernsteinsäurenitril

Als der gleiche Versuch der Oxydation mit Natrium und Jod mit der Änderung angestellt wurde, daß 12 g Methanol zur Verwendung kamen, bildete sich ein gelbes Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 0,3 g, welches sich als identisch mit dem von Chalanay und Knoevenagel[1]) dargestellten Diphenylbernsteinsäurenitril erwies.[2]) Beim Umkrystallisieren sank auch hier der Schmelzpunkt, was mit Gleichgewichtsverschiebung stereoisomerer Formen erklärt wird.

4,864 mg gaben 14,69 mg CO_2 (0,028 mg Rückstand) u. 2,40 mg H_2O.
0,0901 g „ 9,25 ccm N bei 18,5° und 766 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$:		Gefunden:
C	82,76	82,57 %
H	5,22	5,52 „
N	12,0	12,12 „

Anil des Acetobenzylcyanids (VI) (Spielmeyer)

Löst man 1,6 g Acetobenzylcyanid in 3 g Alkohol, gibt 1 g Anilin, eine geringe Menge Cyankalium und 0,5 g Eisessig hinzu, so hat sich am nächsten Tage das Reaktionsprodukt gebildet, dessen Menge durch Zugabe von etwas Wasser vermehrt werden kann. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich feine Nadeln, aus einem Gemisch von 2 Tln. Ligroin und 1 Tl. Benzol glänzende, zu Rosetten angeordnete Blättchen ab. Die Substanz schmilzt bei 102—103° und ist sehr leicht löslich. In Eisessig und auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade gespalten.

0,0895 g gaben 0,2688 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,0976 g „ 10,35 ccm N bei 24° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
C	82,05	81,93 %
H	5,98	6,25 „
N	11,97	12,19 „

Das analoge Phenylhydrazon scheidet sich nach dem Zusammengeben berechneter Mengen der Base und Acetobenzyl-

---

[1]) Ber. 25, 295 (1892).

[2]) Weitere Versuche über die Darstellung sind nicht ausgeführt worden.

cyanid in Alkohol aus und krystallisiert in kleinen Mengen aus demselben Lösungsmittel in farblosen, platten Nadeln vom Schmp. 114°. Auch aus Benzol und Ligroin läßt sich die Verbindung gut umkrystallisieren.

0,0717 g gaben 10,55 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	16,86	16,89 %

Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (Herrmann)

Das verwendete Benzoylbenzylcyanid[1]) (Cyandesoxybenzoin) wurde analog dem Acetobenzylcyanid dargestellt, indem statt des Essigsäureesters die äquivalente Menge Benzoesäureester zur Verwendung kam.

2,2 g Cyandesoxybenzoin wurden in 18 g Eisessig gelöst und 1,75 g Natriumnitrit in wenig Wasser allmählich zugegeben. Die Substanz begann sich alsbald abzuscheiden und wurde nach 24 Stunden filtriert, mit Eisessig nochmals verrührt und abgepreßt. 0,85 g. Nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig und aus Toluol mit Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 207°, kurz vorher erfolgte Gelbfärbung. Die Verbindung ist im allgemeinen gut löslich.

5,085 mg gaben 15,19 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O.
0,1002 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
C	81,78	81,47 %
H	4,58	4,84 „
N	6,37	6,59 „

Das Dinitril entstand auch in geringer Menge, als 2,2 g Benzoylbenzylcyanid in 20 g Eisessig gelöst und mit 20 g 30proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt wurden. Nach längerem Erhitzen und Stehenlassen in der Kälte wurde filtriert. Die aus Eisessig krystallisierte Substanz erwies sich als identisch mit der vorher beschriebenen Verbindung vom Schmp. 207°. 0,15 g. Gleichzeitig findet zum Teil Spaltung statt, da nach dem Eindampfen der Mutterlauge Benzoesäure isoliert werden konnte.

Als ferner zu einer Methylatlösung aus 2,3 g Methanol und 0,23 g Natrium 2,2 g Benzoylbenzylcyanid zugefügt wurden

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **52**, 115 (1895); Walther und Schickler, dies. Journ. [2] **55**, 308 (1897).

und dann 2,27 g Jod in Äther gelöst, krystallisierte ebenfalls das Dinitril aus und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 207°. 0,15 g. Es scheint noch ein Isomeres zu entstehen.

Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid

Zahlreiche Versuche zur Verseifung des Dinitrils führten nicht zu krystallisierten Derivaten. Einmal wurde nach zwei Monate langem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure, auf vorsichtigen Zusatz von Wasser, eine farblose Substanz erhalten, die zunächst mit wenig Alkohol verrührt wurde. Der ungelöste Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 243°; die Verbindung enthielt keinen Stickstoff und hatte die Zusammensetzung des Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrids.

4,44 mg gaben 12,78 mg CO_2 und 1,88 mg H_2O.
4,264 mg „ 12,25 mg CO_2 „ 1,79 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{20}O_5$:		Gefunden:	
C	78,24	78,50	78,34 %
H	4,38	4,72	4,69 „

Aus dem Anhydrid bildete sich mit alkoholischem Kali das Salz der Säure; die wäßrige Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure die freie Verbindung aus, welche aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe

(Gleichzeitig 12. Mitteilung über Thiophenole)

Von

K. Brand und **Heinrich Pabst**

(Eingegangen am 3. Oktober 1928)

Vor einiger Zeit haben K. Brand und W. Groebe[1]) gezeigt, daß die 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse viel weniger beständig sind als die entsprechenden 2-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze, während im Farbton, also im Verlauf der Absorptionskurven, ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der ersteren und denen der letzteren nicht besteht; die chlorhaltigen unterscheiden sich von den chlorfreien Carboniumsalzen lediglich durch eine niedrigere Molarextinktion. Chlor in p-Stellung zur Methylmercaptogruppe — also in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom — setzt mithin zwar die Beständigkeit der 2-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse herab, ist aber ohne nennenswerten Einfluß auf die Farbtiefe der Lösungen dieser Salze. Um den Einfluß von Chlor in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom auf die Beständigkeit gegen Hydrolyse und auf die Farbe der in 2-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom substituierten Triphenylcarboniumsalze näher kennen zu lernen, wurden zunächst die noch nicht bekannten 2-Methoxy-5-chlortriphenyl-carbinole (VIII, IX und X) dargestellt und das Verhalten ihrer Carboniumsalze mit dem der Carboniumsalze aus den 2-Methoxy-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinolen verglichen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **108**, 1 u. ff. (1924); **109**, 10 u. 32 (1925).

2-Nitro-1,4-dichlorbenzol wurde mit Methanol und Kaliumhydroxyd in 2-Nitro-4-chloranisol (I)[1]) und dieses mit Eisen und Salzsäure in das 2-Amino-4-chloranisol (II)[2]) verwandelt.

Hieraus wurde nach Sandmeyer sowohl das 2-Brom-4-chloranisol (III) als auch das 2-Cyan-4-chloranisol (IV) dargestellt. Letzteres wurde mit alkoholischer Kalilauge zu 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (V)[3]) verseift, die sich leicht in den Methylester (VI) überführen ließ. Dieser Ester (VI) konnte in kurzer Frist und mit guter Ausbeute auch aus der käuflichen 2-Oxy-5-chlorbenzoesäure (Chlorsalicylsäure analog V) und Dimethylsulfat gewonnen werden.

2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) lieferte mit Benzophenon das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (VIII), das sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Alkohol und Chlorwasserstoff[4]) in das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (VIII, für OH:H) verwandelt werden konnte.

---

[1]) Über die Bildung von 2-Nitro-4-chloranisol aus 2-Nitro-1,4-dichlorbenzol und Methanol siehe: Akt.-Ges. f. Anilinfabrik., Berlin, D.R.P. 137956 und B.A.S.F., D.R.P. 140133, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 112 u. 797; F. Reverdin, Ber. **36**, 1869 (1903); A. F. Holleman u. J. De Moog u. Fred. Swarts, Rec. trav. chim. de Pays-Bas **35**, 1—66 u. 131—135; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 47 u. 206 (hier Bildung von 2-Nitro-4-chloranisol aus 2-Nitro-4-chlor-fluorbenzol); O. Matter, D.R.P. 386618; Chem. Zentralbl. **1924**, I, 3632; J. S. Tursky, A. Piotrowski u. S. Winawer, Chem. Zentralbl. **1927**, II, 809. — Über Nitrierung von 4-Chloranisol siehe: F. Reverdin, Ber. **29**, 2599 (1896); F. Reverdin u. F. Eckhard, Ber. **32**, 2623 (1899). — Über Chlorierung von 2-Nitroanisol siehe: K. Oehler, Offenbach, D.R.P. 161664; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 183.

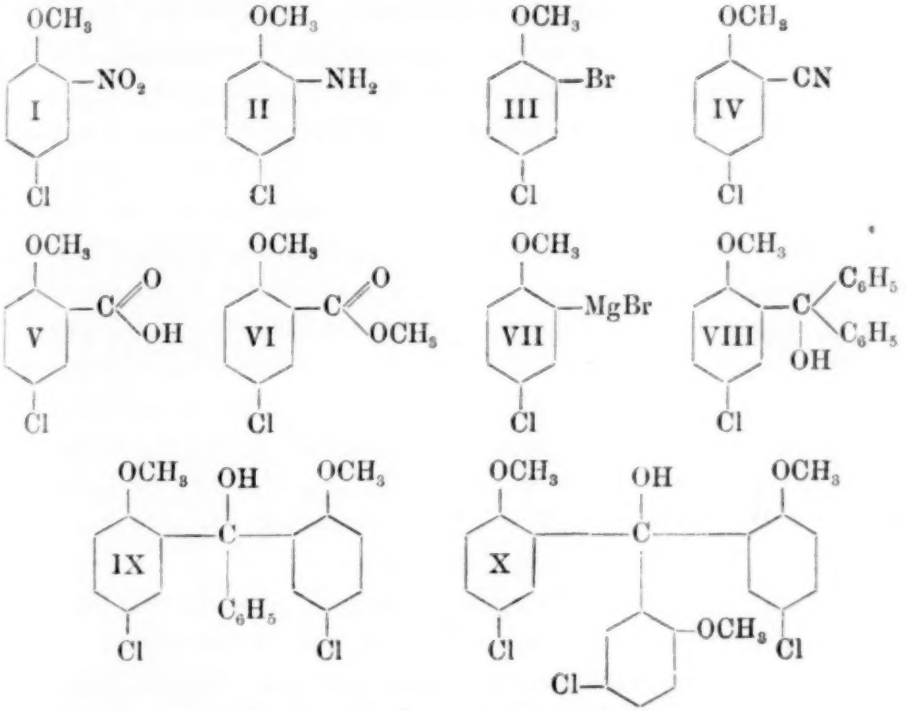
[2]) Über 2-Amino-4-chloranisol siehe: Akt.-Ges. f. Anilinfabrik., Berlin, D.R.P. 137956 und B.A.S.F., D.R.P. 140133; Chem. Zentralbl. **1903**, I, 112 u. 797. 2-Amino-4-chloranisol aus 2-Nitro-4-chloranisol mit Zinn und Salzsäure: F. Reverdin u. F. Eckhard, Ber. **32**, 2633 (1899); H. H. Hodgson u. J. W. Handley, Soc. **1926**, 542—546; Chem. Zentralbl. **1926**, I, 3142; mit Zinnchlorür und Salzsäure: L. Ch. Raiford u. J. C. Colbert, Amer. Soc. **48**, 2652—2662; Chem. Zentralbl. **1926**, II, 2896; mit Eisen und Salzsäure: Die inzwischen erschienenen Mitteilungen von J. S. Tursky, A. Piotrowski u. S. Winawer, Chem. Zentralbl. **1927**, II, 809.

[3]) Die Säure wurde zuerst von Peratoner und Condorelli durch Oxydation von 2-Methyl-4-chloranisol mit Kaliumpermanganat (G. **28**, I, 211); Beilstein (4. Aufl., X, 103) und später von Henrik Jörlander bei der Oxydation von 2-Methoxy-5-chlor-ω-chloracetophenon mit Kaliumpermanganat erhalten, Ber. **50**, 1462 (1913). Schmp. 81—82° (P. u. C.), 80° (J.). Gefunden 82°.

[4]) H. Kauffmann u. P. Pannwitz, Ber. **45**, 766 (1912).

Aus Benzoesäureester und 2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) wurde das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol (IX) und aus diesem das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethan (IX, für OH:H) erhalten.

Schließlich wurde noch aus 2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) und 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (VI) das 2, 2′, 2″-Trimethoxy-5, 5′, 5″-trichlor-triphenylcarbinol (X) und aus diesem durch Reduktion das 2, 2′, 2″-Trimethoxy-5, 5′, 5″-trichlor-triphenylmethan (X, für OH:H) gewonnen.



Die den drei 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen (VIII—X) entsprechenden 2-Methoxy-[1]), 2-Methylmercapto-[2]) und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole[3]) wurden nach den Angaben der in den Fußnoten genannten Autoren dargestellt.

[1]) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **35**, 1198, 3025, 3027 (1902); **36**, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. **35**, 3137 (1902); **36**, 2334 (1903); A. v. Baeyer, Ann. Chem. **354**, 168 (1907); H. Kauffmann u. P. Pannwitz, Ber. **45**, 769 (1912).

[2]) K. Brand u. O. Stallmann, Ber. **54**, 1578 (1921); dies. Journ. [2] **107**, 358 (1924).

[3]) K. Brand u. W. Groebe, dies. Journ. [2] **108**, 1 u. ff. (1924).

Sowohl die drei 2-Methoxy- als auch die drei 2-Methylmercapto- und die drei 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole können mit Chlorwasserstoff in die entsprechenden Chlorwasserstoffester (Triarylchlormethane) übergeführt werden. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, in den drei 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen (VIII—X) auf dem gleichen Wege die Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen.

Die Beständigkeit der 2-Methoxy-, 2-Methoxy-5-chlor-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse wurde nach der bekannten Methode von Baeyer und Villiger[1]) bestimmt. Mischungen aus Eisessig und Salzsäure konnten dabei nicht Verwendung finden, da die Lösungen der 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinole in Eisessig auf Zusatz dieser Mischung Fällungen gaben. Dagegen bot die Bestimmung der Beständigkeit der Carboniumsulfate und -perchlorate keine Schwierigkeiten und bei einiger Übung und wiederholter Titration waren die Endpunkte gut zu erkennen.

Beim Abschluß dieser Untersuchung war die wichtige Arbeit von K. Ziegler und S. Boye „Über die Messung der Basizität von Carbinolen“[2]) noch nicht erschienen. Die dort angegebene Methode konnte daher bei der Messung der untersuchten Carbinole noch nicht verwendet werden. Doch dürfte die Genauigkeit der mit der Methode von Baeyer und Villiger erhaltenen Werte bei dem glatten Verlauf der Titration für den hier angestrebten Vergleich ausreichend sein.

In der folgenden Tabelle bedeuten: A = die verbrauchte Anzahl ccm Alkohol (95%), B = die aus A berechnete „Beständigkeit“ der betreffenden Carboniumsalze, bezogen auf die entsprechenden Triphenylcarboniumsalze = 1, C = die nach dem Potenzgesetz ermittelten Werte für die Beständigkeit.

Wenn die unter 1 liegenden Werte für B und C mit zwei Dezimalen angegeben werden, so soll damit keineswegs ein bestimmter Grad von Genauigkeit der Baeyer-Villigerschen Methode zum Ausdruck gebracht werden, es sollen lediglich alle aus A berechneten Werte, sowohl die über als auch die unter 1 liegenden, in der Tabelle mit gleicher Stellenzahl erscheinen.

---

[1]) Ber. **35**, 3020 (1902). [2]) Ann. Chem. **458**, 229—247 (1927).

10 ccm 0,001-molarer Lösung in Eisessig von	+10 ccm 20% H_2SO_4 enthaltendem Eisessig			+10 ccm 40% H_2SO_4 enthaltendem Eisessig			+10 ccm 35%[1]) Überchlorsäure enthaltendem Eisessig		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
Triphenylcarbinol	4,7	1	1	9	1	1	6,7	1	1
2-Methoxy-	9,3	2	2	18	2	2	12,4	1,9	1,9
2,2′-Dimethoxy-	16,5	3,5	4	34,2	3,8	4	21,4	3,2	3,6
2,2′,2″-Trimethoxy-triphenylcarbinol	35	7,5	8	71,2	7,8	8	43,8	6,5	6,8
2-Methoxy-5-chlor-	2,9	0,62	0,62	7	0,8	0,8	4,3	0,64	0,64
2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-	1,1	0,23	0,38	5	0,55	0,64	1,7	0,25	0,41
2, 2′, 2″-Trimethoxy-5, 5′, 5″-trichlor-triphenylcarbinol	2,8	0,8	0,24	7,9	0,88	0,51	5,7	0,85	0,26
2-Methylmercapto-	6,1	1,3	1,3	13,8	1,5	1,5	8,5	1,3	1,3
2,2′-Di-(methylmercapto)-	7,8	1,7	1,7	16,5	1,8	2,3	11,2	1,7	1,7
2,2′,2″-Tri-(methylmercapto)-triphenylcarbinol	10,3	2,3	2,2	25,0	2,8	3,4	17,2	2,6	2,2
2-Methylmercapto-5-chlor-	2,3	0,5	0,5	8,1	0,9	0,9	4,7	0,7	0,7
2,2′-Di-(methylmercapto)-5,5′-dichlor-	1,7	0,36	0,25	7,0	0,78	0,81	3,8	0,57	0,49
2, 2′, 2″-Tri-(methylmercapto)-5, 5′, 5″-trichlor-triphenylcarbinol	1,2	0,24	0,13	6,6	0,73	0,72	3,5	0,52	0,34

[1]) Erhalten durch Mischen von Eisessig mit 70 prozent. Überchlorsäure.

Die neuerdings für die Beständigkeit der 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze erhaltenen Werte weisen mit den früher[1]) ermittelten eine recht gute Übereinstimmung auf.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Beständigkeit der 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse erheblich geringer ist als die der entsprechenden 2-Methoxy-triphenylcarboniumsalze, ja daß sie nicht einmal die der Triphenylcarboniumsalze selbst erreicht. Das in p-Stellung zur Methoxygruppe — also in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom — stehende Chlor schaltet also nicht nur den die Beständigkeit der Triphenylcarboniumsalze erhöhenden Einfluß dieser Methoxygruppe aus, sondern es drückt auch noch die Beständigkeit dieser Carboniumsalze unter die der Triphenylcarboniumsalze selbst herab. Die 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarboniumsalze ähneln mithin den von K. Brand u. W. Groebe[1]) untersuchten 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalzen. Während aber bei diesen die Beständigkeit mit zunehmendem Chlorgehalt fällt, also bei den 2,2′,2″-Tri-(methylmercapto)-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarboniumsalzen den niedrigsten Wert zeigt, besitzen bei jenen die 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarboniumsalze die geringsten und die 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarboniumsalze die höchsten Werte der Beständigkeit. Dieses auffallende Verhalten bedarf noch der weiteren Klärung.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß es bisher nicht gelang, aus 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen unter denselben Bedingungen wie aus 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinolen mit Chlorwasserstoff Chlorwasserstoffester (Triarylchlormethane) darzustellen. Da erstere beständigere Carboniumsalze bilden als letztere, so ist dieses Verhalten immerhin auffallend. Man darf hieraus vielleicht den Schluß ziehen, daß bei der Bestimmung der „Basizität der Triarylcarbinole" nach Baeyer und Villiger bestimmt nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe gemessen wird, sondern daß die hierbei erhaltenen Werte von mehreren Reaktionen, die schon früher von K. Brand[1]) erörtert wurden, beeinflußt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925).

Die Lösungen der untersuchten Carbinole zeigen folgende Farbe:

	i. $CH_3COOH + H_2SO_4$	i. flüssiges SO_2
Triphenylcarbinol	gelborange	gelb
2-Methoxy-	kirschrot	schwach rot
2,2′-Dimethoxy-	braunviolett	braunviolett
2,2′,2″-Trimethoxy-	blauviolett	blauviolett
2-Methoxy-5-chlor-	blaugrün	gelbgrün
2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor- . . .	blau	kaum gefärbt
2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-	blau	blau
2-Methylmercapto-	gelbst.grün	grüngelb
2,2′-Di-(methylmercapto)-	gelbst.grün	grün
2,2′,2″-Tri-(methylmercapto)- . . .	gelbst grün	grün
2-Methylmercapto-5-chlor-	gelbst.grün	schwach grün
2,2′-Di-(methylmercapto)-5,5′-dichlor-	gelbst.grün	grün
2,2′,2″-Tri-(methylmercapto)-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarbinol	gelbst.grün	grüngelb

Es wurden auch die Absorptionskurven der Carboniumsalze aus den neu dargestellten 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen aufgenommen und die Leitfähigkeit der 2-Methoxy-, 2-Methoxy-5-chlor-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole, sowie der aus diesen Carbinolen zugänglichen Triarylchlormethane in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmt. Hierauf wird später zurückgekommen werden.

Versuche

2-Nitro-4-chloranisol (Formel I)

Die auf dem Wasserbade kochende Lösung von 384 g 2-Nitro-1,4-dichlorbenzol in 500—600 ccm Methanol wurde allmählich mit einer Lösung von 80 g Ätzkali in 240 g Methanol versetzt. Unter lebhaftem Sieden schied die Flüssigkeit Kochsalz ab und nahm intensiv rote Farbe an. Nach 2—3 Stunden war die Reaktion beendet. Beim Erkalten krystallisierte das 2-Nitro-4-chloranisol in feinen Nadeln aus, die mit Wasser von Kochsalz und mit Methylalkohol von unverändertem Nitrodichlorbenzol befreit wurden. Aus Alkohol oder Benzin krystalli-

siert 2-Nitro-4-chloranisol in farblosen Nadeln und zeigt den von Reverdin angegebenen Schmp. 98°.

2-Amino-4-chloranisol (Formel II)

Die auf dem Wasserbade siedende Lösung von 100 g getrocknetem und fein zerriebenem (aber nicht umkrystallisiertem) 2-Nitro-4-chloranisol in 300 ccm Alkohol wurde in einem für die spätere Wasserdampfdestillation geeigneten Rundkolben unter kräftigem Schütteln im Verlaufe von 3—4 Stunden abwechselnd in kleinen Mengen mit 100 g Eisenpulver und 150 ccm Salzsäure versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde die Reaktionsflüssigkeit mit festem Ätznatron übersättigt und mit Wasserdampf das 2-Amino-4-chloranisol, welches bereits im Kühler erstarrte, übergetrieben. Es krystallisiert aus Alkohol in langen feinen Nadeln mit dem angegebenen Schmelzpunkt von 82°.

2-Brom-4-chloranisol (Formel III)

Die heiße Lösung von 16 g 2-Amino-4-chloranisol in 20-prozent. Schwefelsäure wurde unter ständigem Rühren rasch abgekühlt, um das Sulfat in feinen Nadeln abzuscheiden, und dieses dann in üblicher Weise mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsulfatlösung wurde unter kräftigem Umschütteln zu einer auf 60—70° erwärmten Aufschlämmung von Kupfer-1-bromid (erhalten aus 50 g Kupfersulfat) in einer 30 g Kaliumbromid enthaltenden Lösung gegeben. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung bildete sich eine braune harzige Masse, aus der nach Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure Wasserdampf ein gelb gefärbtes Öl mitführte. Das Öl wurde mit Natronlauge gewaschen und in Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit Calciumchlorid vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging zwischen 127° und 130° ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und sich aus Ligroin in farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 29—30° abschied. Die Ausbeute betrug 65%. Das 2-Brom-4-chloranisol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton. In Ligroin ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

3,76 mg gaben 5,24 mg CO_2 und 0,879 mg H_2O.
0,1192 g „ 0,1777 g AgCl + AgBr.
0,120 g „ 0,1788 g AgCl + AgBr.

Berechnet für C_7H_6OBrCl (221,43):		Gefunden:	
C	37,9	38,0	— %
H	2,7	2,6	— „
Cl	16,0	15,8	15,8 „
Br	36,1	36,2	36,2 „

$d_4^{20°} = 1{,}6170$

$n_\alpha^{20,1°} = 1{,}58025$ $\quad n_\alpha^{20,2°} = 1{,}58022$

$n_D^{20,1°} = 1{,}58592$ $\quad n_D^{20,2°} = 1{,}58580$

$n_\beta^{20,1°} = 1{,}60078$ $\quad n_\beta^{20,2°} = 1{,}60063$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	45,59	45,95	46,89	1,30
Ber.	44,95	45,20	45,92	0,97
E M	+0,64	+0,75	+0,97	+ 0,33
E Σ	+0,29	+0,34	+0,44	+34 %

2-Cyan-4-chloranisol (Formel IV)

Die Verbindung wurde nach der oben mitgeteilten, sinngemäß abgeänderten Vorschrift für das 2-Brom-4-chloranisol dargestellt. Das mit Wasserdampf übergetriebene Nitril erstarrte schon im Kühler und konnte abgesaugt werden. Die Ausbeute an so gewonnenem Nitril betrug 60—70 %. Es krystallisiert aus Alkohol in langen weißen Nadeln, die bei 99° schmelzen und sich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Toluol, Xylol und heißem Alkohol leicht lösen.

4,06 mg gaben 3,01 ccm N_2 bei 25° und 752 mm.
3,41 mg „ 2,60 ccm N_2 bei 22° „ 744 mm.
0,1282 g „ 0,1085 g AgCl.
0,1202 g „ 0,1040 g AgCl.

Berechnet für C_8H_6ONCl:		Gefunden:	
Cl	21,2	20,9	21,4 %
N	8,4	8,1	8,4 „

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (Formel V)

Die Lösung gleicher Gewichtsteile von 2-Cyan-4-chloranisol und Kaliumhydroxyd in verdünntem Alkohol (auf 1 g Nitril 6 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser) wurde am Rückfluß-

kühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, wozu 2—3 Tage nötig waren. Aus der mit 100 ccm Wasser versetzten und dann filtrierten Flüssigkeit wurde die 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure mit konzentrierter Salzsäure als weißes flockiges Pulver gefällt. Sie wurde abgesaugt und krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 82°.

4,82 mg gaben 9,16 mg CO_2 und 1,65 mg H_2O.
0,1231 g „ 0,0937 g AgCl.
0,1194 g „ 0,0907 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_7O_3Cl$:		Gefunden:	
C	51,5	51,8	— %
H	3,8	3,8	— „
Cl	19,0	18,8	18,8 „

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (Formel VI)

In die am Rückflußkühler kochende Lösung von 50 g 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure in 200—250 ccm Methylalkohol wurde 3—4 Stunden lang mit Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei schied sich der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester als dunkel gefärbtes Öl ab. Nach beendeter Reaktion wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Der Ester ging als fast farbloses Öl über. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zunächst vom Äther befreit und dann destilliert. Unter gewöhnlichem Druck ging der Ester als vollkommen farbloses, sich aber bald gelb färbendes Öl vom Sdp. 235 bis 240° über.

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester kann auch in guter Ausbeute aus Chlorsalicylsäure folgendermaßen dargestellt werden. Eine Mischung von 50 g chlorsalicylsaurem Natrium, 50 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,36) und 70 g Dimethylsulfat werden erwärmt. Da bei 90° stürmische Reaktion eintritt, so dreht man die Flamme ab. Die Reaktion ist so stark exotherm, daß die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse ausgeäthert und der Auszug erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird zunächst der Äther entfernt

und der Rückstand der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck geht der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester als farbloses Öl bei 235—240° über. Es erwies sich als identisch mit dem aus der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure nach der ersten Vorschrift erhaltenen Ester.

5,281 mg gaben 10,405 mg CO_2 und 2,23 mg H_2O.
4,51 mg „ 8,91 mg CO_2 „ 1,85 mg H_2O.
0,0925 g „ 0,0662 g AgCl.
0,1241 g „ 0,0889 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:	
C	53,9	53,7	53,9 %
H	4,5	4,7	4,6 „
Cl	17,7	17,7	17,7 „

2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (Formel VIII)

2,4 g Magnesiumspäne, die mit etwas Jod angeätzt waren, wurden mit einer Lösung von 22,1 g 2-Brom-4-chloranisol in 40—50 ccm absolutem Äther übergossen. Es trat sofort heftige Reaktion ein, die allmählich nachließ und durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde. Nach etwa 2—3 Stunden war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest gelöst. Die Lösung von 4-Chloranisyl-2-magnesiumbromid wurde unter Eiskühlung langsam und in kleinen Mengen mit einer Lösung von 18,4 g Benzophenon in 50 ccm absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen schwach rosa gefärbten Niederschlag, der sich jedoch im Überschuß der Chloranisylmagnesiumbromidlösung wieder auflöste. Erst nach Zusatz des größeren Teils der Benzophenonlösung entstand ein bleibender Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, wobei der anfangs ölige Niederschlag erstarrte. Das erst mit Eis zerlegte, dann mit Schwefelsäure versetzte Gemisch wurde mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchloranisol und Benzophenon befreit, und das im Kolben verbleibende braune Öl von der Flüssigkeit getrennt. Beim Verreiben mit Alkohol schied es farblose Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen langen Nadeln vom Schmp. 124° erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 50—60%. Das Carbinol löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem

Alkohol, von Eisessig–Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

4,308 mg gaben 11,705 mg CO_2 und 2,0 mg H_2O.
4,51 mg „ 12,26 mg CO_2 „ 2,10 mg H_2O.
0,117 g „ 0,051 g AgCl.
0,182 g „ 0,0795 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2Cl$:		Gefunden:	
C	73,9	74,1	74,1 %
H	5,3	5,2	5,2 „
Cl	10,9	10,8	10,8 „

2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (Formel VIII, für OH : H)

Die Lösung von 2 g 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol in wenig Eisessig wurde 5—6 Stunden mit wenig Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten das entstandene 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan in feinen Krystallen fast vollständig ab. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 120°.

Das eben beschriebene 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan ließ sich auch nach Kauffmann und Pannwitz[1]) folgendermaßen gewinnen.

In die Aufschlämmung von 2 g Carbinol in 25 ccm absolutem Alkohol wurde unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich sofort intensiv rot und nach kurzer Zeit ging das Carbinol vollkommen in Lösung. Die Reaktion wurde jetzt unterbrochen und Chlorwasserstoff und ein Teil des Alkohols durch Abdampfen entfernt. Beim Abdampfen schied sich das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan in fast quantitativer Ausbeute in farblosen gut ausgebildeten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmolzen. Das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan löst sich sehr leicht in Aceton, Äther, Xylol, Toluol, heißem Eisessig und Alkohol. Seine Lösung in Eisessig–Schwefelsäure nimmt schwach grüne Farbe an.

4,227 mg gaben 12,01 mg CO_2 und 2,165 mg H_2O.
4,382 mg „ 12,49 mg CO_2 „ 2,147 mg H_2O.
0,1221 g „ 0,0561 g AgCl.
0,1982 g „ 0,0911 g AgCl.

[1]) Vgl. Anm. 4 S. 200.

Berechnet für $C_{20}H_{17}OCl$:		Gefunden:	
C	77,8	77,5	77,7 %
H	5,6	5,7	5,5 „
Cl	11,5	11,4	11,4 „

2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol (Formel IX)

Die aus 22,1 g 2-Brom-4-chloranisol, 2,4 g Magnesiumspänen und 40—50 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung wurde gut mit Eis gekühlt und nach und nach mit einer Lösung von 7,9 g Benzoesäureäthylester in 50 ccm Äther versetzt. Es setzte sich ein fast farbloser, schmieriger Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen und dann zur Beendigung der Reaktion noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchloranisol und Benzoesäureäthylester befreit. Die im Kolben verbliebene feste Masse wurde abfiltriert und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle von 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol schmolzen bei 190°. Die Ausbeute betrug 60—70 %. Das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol, in Eisessig und Alkohol dagegen schwer. Es wird von Eisessig–Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe aufgenommen.

4,665 mg gaben 11,10 mg CO_2 und 2,0 mg H_2O.
4,94 mg „ 11,775 mg CO_2 „ 2,066 mg H_2O.
0,1242 g „ 0,0905 g AgCl.
0,1157 g „ 0,0843 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$:		Gefunden:	
C	64,8	64,9	65,0 %
H	4,7	4,8	4,7 „
Cl	18,2	18,0	18,0 „

2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethan (Formel IX, für OH:H)

Die siedende Lösung von 2 g 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol in wenig Eisessig wurde im Verlaufe von

1—2 Tagen allmählich mit Zinkstaub versetzt. Die noch heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten feine Krystallnadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig zeigte das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethan den Schmp. 144—145°.

Leichter gelang die Darstellung des 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethans nach der Methode von Kauffmann und Pannwitz.[1]) 2 g Carbinol wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich intensiv rot und bald war das Carbinol vollständig gelöst. Die Reaktion wurde unterbrochen und die Salzsäure und ein Teil des Alkohols abdestilliert. Aus dem erhaltenen Rückstand schied sich das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethan in fast quantitativer Ausbeute ab. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig ebenfalls den Schmp. 144—145°. Die Lösung des 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethans in Eisessig–Schwefelsäure ist farblos.

4,34 mg gaben 10,79 mg CO_2 und 1,94 mg H_2O.
4,10 mg „ 10,165 mg CO_2 „ 1,85 mg H_2O.
0,1241 g „ 0,0945 g AgCl.
0,1262 g „ 0,0958 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2Cl_2$:		Gefunden:	
C	67,6	67,8	67,6 %
H	4,9	5,0	5,0 „
Cl	19,0	18,8	18,8 „

2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarbinol (Formel X)

Zu der aus 20 g 2-Brom-4-chloranisol und 2,2 g Magnesiumspänen in 50 ccm absolutem Äther erhaltenen Grignardschen Lösung wurde unter guter Eiskühlung eine Lösung von 9 g 2-Methoxy-5-chlor-benzoesäuremethylester in 50 ccm absolutem Äther tropfenweise zugefügt. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionsmasse noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter guter Kühlung zunächst mit Eis zerlegt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb

[1]) Vgl. Anm. 4 S. 200.

das Carbinol als Öl, das beim Erkalten und Anreiben mit etwas Alkohol erstarrte. Aus Essigester umkrystallisiert, zeigte das 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarbinol den Schmp. 165°. Es löst sich in Eisessig–Schwefelsäure mit blauer Farbe und ist in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich.

3,63 mg gaben 7,71 mg CO_2 und 1,465 mg H_2O.
4,095 mg „ 8,715 mg CO_2 „ 1,655 mg H_2O.
0,1242 g „ 0,1164 g AgCl.
0,1175 g „ 0,1102 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4Cl_3$:		Gefunden:	
C	58,2	57,95	58,0 %
H	4,2	4,5	4,5 „
Cl	23,5	23,2	23,2 „

2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethan (Formel X, für OH : H)

2 g 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylcarbinol wurden in wenig Eisessig gelöst und im Verlaufe von mehreren Stunden mit wenig Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht, bis sich eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch schwach blaugrün färbte. Die noch heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten das 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethan in feinen Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 212° zeigen. Das 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethan kann ebenfalls nach Kauffmann und Pannwitz[1]) hergestellt werden. Es löst sich leicht in Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung des 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethans in Eisessig–Schwefelsäure nimmt ganz schwach blaue Farbe an.

4,455 mg gaben 9,875 mg CO_2 und 1,80 mg H_2O.
4,103 mg „ 9,08 mg CO_2 „ 1,655 mg H_2O.
0,1203 g „ 0,1167 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Cl_3$:		Gefunden:	
C	60,3	60,5	60,4 %
H	4,4	4,5	4,5 „
Cl	24,3	24,0 %	

[1]) Vgl. Anm. 4 S. 200.

Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure

Von

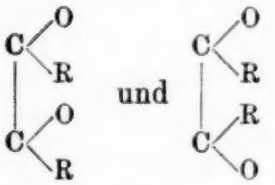
A. E. Tschitschibabin

(Eingegangen am 26. September 1928)

Die vor kurzer Zeit in „Berichten“ [1]) erschienene sehr bemerkenswerte Arbeit von F. Oberhauer und W. Hensinger, „Über eine aktivierte Form der Oxalsäure“, veranlaßt mich, über die von mir im Laufe von mehr als 20 Jahren vielmal wiederholten Versuche zu berichten, welche zum Ziele hatten, das zweite Isomere der Oxalsäure (die Isooxalsäure) zu erhalten.

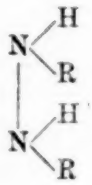
Die Beweggründe zu diesen Versuchen gaben mir die theoretischen Anschauungen, welche von mir in den Abhandlungen „Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogenannten ungesättigten Verbindungen“ entwickelt wurden.[2]) Ich bin damals zu folgendem Schlusse gekommen[3]):

„Die hier entwickelten Vorstellungen verlangen, außer der eigentlichen Äthylenisomerie, die Existenz einer Isomerie, die der Isomerie von der Fumarsäure und der Maleinsäure analog ist, auch für andere Fälle von zwei untereinander verbundenen dreibindigen Atomen, wovon jedes sich noch mit zwei verschiedenen Radikalen in Verbindung befindet, wie z. B. für Diketone

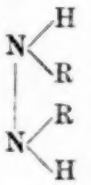


und

, oder für Hydrazoverbindungen



und



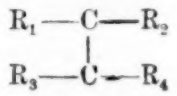
.“

[1]) Ber. **61**, 521 (1928).

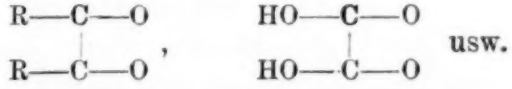
[2]) Dies. Journ. [2] **86**, 381 (1912); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1690 (1911).

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1733 (1911).

In der Tat führt das Ableugnen von doppelten und dreifachen Bindungen zur Notwendigkeit der völligen Analogie in dieser Hinsicht zwischen den Verbindungen der Äthylenreihe und den Verbindungen von verschiedenen anderen Typen des dreibindigen Kohlenstoffs. Die allgemeine Formel für Äthylenderivate ohne die Doppelbindung

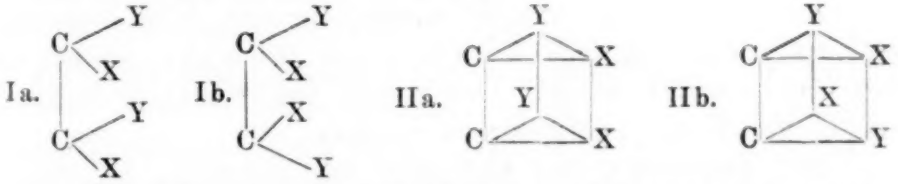


stellt auch den allgemeinen Ausdruck für solche Verbindungen dar, bei denen gewöhnlich einfache Bindung zwischen beiden Kohlenstoffatomen und doppelte Bindungen zwischen je einem Kohlenstoffatom und anderen mit ihnen verbundenen Radikalen angenommen werden, wie z. B.:



Wenn diese Formeln wirklich richtig sind, so muß man schließen, daß auch für die durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen die Äthylen-Isomerie (cis-trans-Isomerie) beobachtet werden kann.

Räumlich kann man sich solche Isomerie so vorstellen, daß entweder bei der Lagerung aller Atome in einer Ebene die freie Rotation um die zwei Kohlenstoffatome verbindende Achse aufgehoben ist, oder — was mir wahrscheinlicher zu sein scheint — daß bei der Annahme von freier Rotation die beiden Kohlenstoffsysteme in verschiedenen Ebenen im Raume verteilt sind (Formel Ia und Ib).



Unter einer gewissen Vereinfachung können die räumlichen Verhältnisse durch die Formeln mit dem trigonalen Prisma IIa und IIb ausgedrückt werden, wobei jedenfalls die Möglichkeit der freien Rotation der beiden Systeme um die gemeinsame, die beiden Kohlenstoffatome verbindende Achse beachtet werden soll.

Für die beiden isomeren Oxalsäuren dürfte eine besondere Ähnlichkeit mit dem Verhältnisse der Fumarsäure zur Maleinsäure erwartet werden.

Als ich mich in der Literatur umsah, um Andeutungen bezüglich der Existenz einer solchen Isomerie zu finden, traf ich auf eine Arbeit, die, wie es schien, meine Voraussetzungen über die Isomerie der Oxalsäure endgültig bestätigte. Das war die im Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **34**, 33 ff. im Jahre 1902 abgedruckte Arbeit von N. Z. Wassiljew „Die Einwirkung von Kupfernitrat auf das Benzol".

Beim Erwärmen des Benzols mit Kupfernitrat in zugeschmolzenen Röhren auf 170—180° erhielt Wassiljew, der damals unter Leitung meines inzwischen verstorbenen Lehrers M. J. Konowaloffs arbeitete, beträchtliche Ausbeuten an einem schwer löslichen Kupfersalz, aus dem er mit Schwefelwasserstoff eine in Wasser gut lösliche Säure ausschied, die in schönen prismatischen Tafeln krystallisierte. Wie es scheint, enthielt die Säure kein Krystallwasser, da hierüber in der zitierten Abhandlung nichts gesagt wird. Die Analyse der Säure gab Zahlen, die der Zusammensetzung der Oxalsäure entsprechen; doch konnte der Verfasser sich nicht entschließen, ihr diese Konstitution zuzuschreiben, wie er sagt, „weil keine isomere Oxalsäure existieren kann". Deswegen schrieb er der von ihm erhaltenen Säure die allgemeine Formel $C_nO_{2n}H_{2n-2}$ zu.

Die Säure schmilzt nicht beim Erwärmen in einer offenen Capillare, sondern zersetzt sich zuerst allmählich und bei 185 bis 190° energisch. In einer zugeschmolzenen Capillare schmilzt die Säure bei 98—100°, doch zersetzt sie sich dabei teilweise und nach dem längeren Erwärmen bei 105—110° konnte in der Capillare ein starker Druck und die reichliche Bildung von Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

Das Kupfersalz und besonders das Silbersalz der Säure sind durch merkwürdig große Beständigkeit gegen starke Mineralsäuren ausgezeichnet. So bleibt das Silbersalz unverändert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, sowie mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5. Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht ganz genau der des Silberoxalats. Was die Zusammensetzung des Kupfersalzes betrifft, so wurde nur

das rohe bei der Reaktion erhaltene und nur durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gereinigte Salz analysiert. Die Analysenresultate solchen Salzes stimmten, wenn auch nicht ganz genau, mit der Zusammensetzung des Kupferoxalats, und zwar des wasserfreien, überein. Außerdem wurde noch das Ammoniumsalz dargestellt, welches bei 158—159° schmolz und über 180° sich stark zersetzte. Beim Versuch zur Darstellung des Äthylesters durch Erwärmen des Kupfersalzes mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol im Einschmelzrohr bildete sich das gewöhnliche Äthyloxalat.

Die folgenden Worte des Verfassers sind sehr bemerkenswert:

„Die freie Säure ist ziemlich beständig wie im trockenen Zustande, so auch in Lösungen, bei gewöhnlicher Temperatur und sogar beim Erwärmen auf einem Wasserbade bei etwa 60—70°, wenn sie völlig rein ist. Wenn aber die Lösungen eine kleine Menge von Mineralsäuren und besonders von der Schwefelsäure enthalten, so zersetzt sie sich beim Erwärmen unter Bildung der Oxalsäure. **Auch aus dem Kupfersalz bildet sich beim Zersetzen mit dem Schwefelwasserstoff oft die Oxalsäure**; bisweilen gelang es mir nicht aufzuklären, auf welche Ursachen das zurückzuführen ist."

Dementsprechend, wenn man nicht davon überzeugt ist, daß „keine isomere Oxalsäure existieren kann", so bekommt man den bestimmten Eindruck, daß der Verfasser die isomere Oxalsäure in Händen hatte, die sich zur gewöhnlichen Oxalsäure wie die Maleinsäure zur Fumarsäure und überhaupt wie cis-Form zur trans-Form verhält.

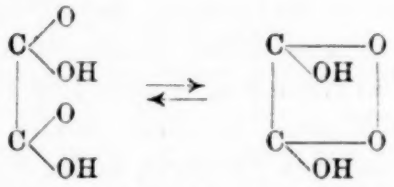
Ich habe aber beim vielmaligen Wiederholen der Wassiljewschen Versuche als Endresultat immer nur die gewöhnliche Oxalsäure erhalten; und zwar bildete sich bei der genauen Befolgung der Vorschriften von Wassiljew äußerst reine Oxalsäure, so daß sich auch in ihren letzten Mutterlaugen die Gegenwart keiner anderen Substanz, außer der Oxalsäure, nachweisen ließ.

Somit stand ich vor dem Dilemma: entweder sind die Beobachtungen von Wassiljew falsch, oder es sind für die Stabilität der Wassiljewschen Säure gewisse Bedingungen

erforderlich[1]), die er nicht angegeben hat, und die bei meinen Versuchen nicht eingehalten wurden. Wie erwähnt, sagt auch Wassiljew selbst, daß beim Zersetzen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff zuweilen sich gewöhnliche Oxalsäure bildete, und daß es ihm nicht gelang aufzuklären, worauf das beruhte. Die letzten Worte von Wassiljew, sowie die hohe Autorität seines Lehrers M. Konowaloff sind die Ursachen, daß ich mich dem zweiten Schluß zuneige, d. h. daß ich die von Wassiljew beschriebenen Resultate als richtig betrachte. Leider waren, als ich mich für diese Resultate interessierte, die beiden Forscher, N. Wassiljew und M. J. Konowaloff, nicht mehr am Leben, und auf meine Anfrage im Kiewschen Polytechnischen Institut habe ich die Antwort erhalten, daß die Wassiljewschen Präparate dort nicht aufbewahrt worden sind.

Später habe ich eine Reihe von Darstellungsversuchen der isomeren Oxalsäure durch Oxydation anderer cyclischer Verbindungen mit dreibindigen Kohlenstoffatomen, außer dem Benzol, wie z. B. durch Oxydation vom Benzochinon und vom Maleinsäureanhydrid gemacht, und außerdem wurden Versuche zur Umwandlung der gewöhnlichen Oxalsäure und ihrer Ester durch Belichten mit ultravioletten Strahlen ausgeführt. Die Versuche führten aber bisweilen nicht zu einem klaren Ergebnis. Bei einigen dieser Versuche habe ich zwar stark reduzierende Lösungen erhalten, was ich aber bei den Belichtungsversuchen durch die Bildung von labilen Reduktionsprodukten der Oxalsäure und ihrer Derivate erklärte.

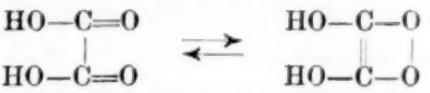
Außerdem habe ich dabei auch die Möglichkeit der tautomeren Umlagerung der (wahrscheilich cis-) Oxalsäure unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen in Erwägung gezogen, gemäß dem Schema:



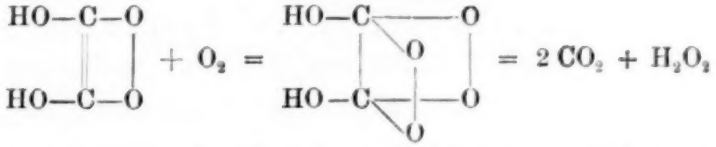
Diese Umlagerung, die der tautomeren Umlagerung von

[1]) Z. B. die Gegenwart von manchem Antikatalysator, welcher die Umlagerung der cis-Säure zur trans-Säure verhinderte.

Orthochinonen analog ist, kann auch durch die üblichen Formeln mit doppelten Bindungen ausgedrückt werden:

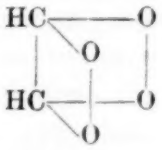


Die Oxydation der letzteren Substanz mit Luftsauerstoff kann durch die folgenden Gleichungen erklärt werden:



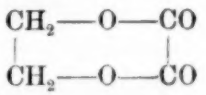
Die reduzierende Wirkung der Substanz läßt sich durch die Ungesättigtheit der Kohlenstoffatome sowie der Wasserstoffatome erklären.

Auch kann man sich noch eine zweite tautomere Form vorstellen, deren Bildung mir aber weniger wahrscheinlich scheint:



Außer der Arbeit von Wassiljew konnte ich Hindeutungen auf die Existenz von isomeren Oxalsäurederivaten noch bei einigen cyclischen Oxalsäureestern finden.

Bei der Einwirkung von saurem Oxalsäureäthylester auf Äthylenglykol gewannen Bischoff und Walden[1]) den Oxalsäureäthylenester vom Schmp. 143°. Später erhielt Bischoff[2])



aus dem Diäthylester der Oxalsäure und Äthylenglykol einen zweiten Körper (vom Schmp. 171—172°) von derselben Zusammensetzung. Beim Wiederholen dieser Versuche waren aber O. A. Seide und ich nicht imstande, einheitliche Produkte abzuscheiden.

Im Jahre 1923 erhielt Tilitschejew[3]) durch Erwärmen von Oxalsäuredimethylester mit Äthylenglykol einen Äthylenoxalester vom Schmp. 160—162°, der sich beim Destillieren

[1]) Ber. **27**, 2939 (1894). [2]) Ber. **40**, 2803 (1907).
[3]) Ber. **56**, 2218 (1923).

unter 5 mm Druck zu einem anderen Körper von derselben Zusammensetzung, der bei 142° schmolz, umlagerte. Es kann doch sein, daß auch die beiden Substanzen von Tilitschejew noch nicht völlig einheitlich waren.

Auch Trimethylenglykol gab bei Erwärmung mit Oxalsäuredimethylester zwei Formen vom cyclischen Ester: I vom Schmp. 82—84° und II (nach dem Destillieren unter 5 mm Druck) vom Schmp. 186—187°.[1]) Die Existenz von zwei isomeren Formen konnte außerdem bei den cyclischen Estern anderer zweibasischer Säuren (Malonsäure, Bernsteinsäure) konstatiert werden.

Tilitschejew erwähnt dabei (doch ohne jegliche experimentelle Belege), daß die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Essigsäure zugunsten des doppelten Molekulargewichts der beiden Modifikationen des Bernsteinsäureäthylenesters spricht. Aber auch wenn diese Resultate sich bestätigen sollten, so dürfte es sich doch nur um Assoziationserscheinungen handeln, und die Isomerie bleibt noch völlig rätselhaft.

Es scheint mir, daß die Isomerie der Oxalsäure und ihrer Derivate nur durch die zwei oben entwickelten Vorstellungen erklärt werden kann. Ob hier sterische Isomerie oder Tautomerie vorliegt, können nur neue Experimente entscheiden.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 58, 447 (1926).

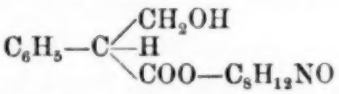
Über eine Methode zur technischen Gewinnung des Scopolamins

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 5. Oktober 1928)

Das Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, wirkt äußerlich ebenso stark mydriatisch wie Atropin, innerlich angewendet als sehr energisches Hypnotikum und hat daher therapeutisch immerhin eine solche Bedeutung, daß es in der letzten Ausgabe des Deutschen Arzneibuches auch wieder Berücksichtigung fand. Seine Konstitution ist noch nicht gänzlich klargestellt. Mit Sicherheit läßt es sich als ein Ester der Tropasäure (α-Phenylhydracrylsäure) und des Scopolins mit der Formulierung



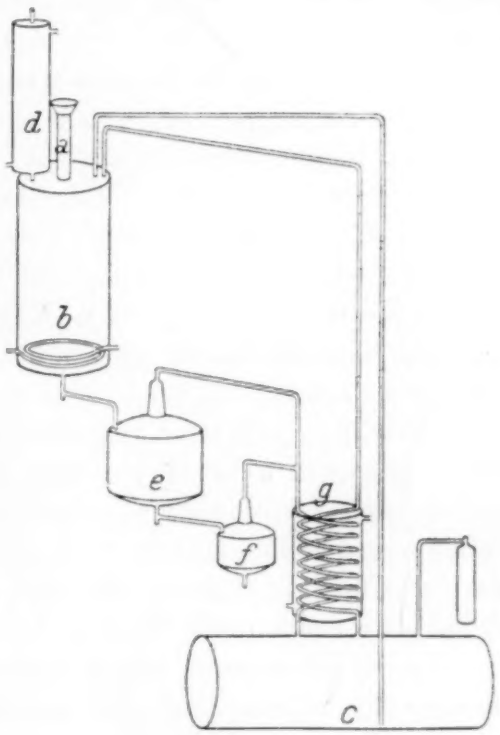
identifizieren, doch liegt die Struktur des Scopolins wegen der Stellung des Sauerstoffatoms in seinem kombinierten Pyrrolidin-Piperidinring nicht einwandfrei fest. Es findet sich in verschiedenen Arten der an Alkaloiden reichen Solanaceen, und zwar in Atropa Belladonna, Duboisia myoporoides, Datura Metel, Hyoscyamus niger, Scopolia japonica, Scopolia carniolica und Scopolia atropoides. Abgesehen von seiner Gewinnung aus den bei der Atropin- oder Hyoscyamindarstellung anfallenden Endlaugen, die über das Hydrobromid hinweg oder durch fraktionierte Fällung als Golddoppelsalz möglich aber weniger wirtschaftlich ist, bilden hauptsächlich die Wurzeln der verschiedenen Scopoliagewächse das Ausgangsmaterial zur technischen Isolierung des Alkaloids. Da diese infolge ihrer verschiedenartigen Herkunft einen recht wechselnden Gehalt an Scopolamin aufweisen, aber auch mit ähnlich aussehenden Wurzeln leicht verfälscht werden können, so ist eine quantitative Untersuchung vor Verarbeitung der Droge unerläßlich. Sie wird nach folgender Methode durchgeführt:

10 kg eines gut vermischten Durchschnittmusters werden

in einer Schlagkreuzmühle zerkleinert und davon 100 g mit 50—60 g einer 10 proz. Pottaschelösung durchfeuchtet. Unter zeitweiligem Umrühren läßt man das Gemisch eine Stunde lang stehen und zieht es in einem Soxhletschen Extraktionsapparat innerhalb 3 Stunden mit Äther aus. Ist auf diese Weise das Drogenmehl erschöpft, so destilliert man den Äther bis auf 200 ccm ab, schüttelt den Rückstand in einem Scheidetrichter dreimal nacheinander mit 25, 10 und 5 ccm einer 5 prozent. Essigsäure aus und übersättigt diese quantitativ gesammelten saueren Flüssigkeiten mit Natriumbicarbonat. Durch fünfmaliges Ausäthern des nunmehr alkalischen Gemisches und durch Abdunsten der vereinigten ätherischen Lösungen in einer gewogenen Porzellanschale erhält man das Scopolamin als sirupösen Rückstand, der 0,15–0,2% betragen soll. Die wäßrige, vom Scopolamin befreite Lösung wird dann mit kalt gesättigter Pottaschelösung versetzt, wiederum fünfmal mit Äther ausgeschüttelt und durch Wägung in gleicher Weise deren Gehalt an Hyoscyamin bestimmt, der annähernd 0,3% ergibt.

Zeigt die Analyse ein zufriedenstellendes Resultat, so kann man die Droge in Arbeit nehmen. Die Zerkleinerung geschieht, wie oben erwähnt, in einer Schlagkreuzmühle in Mengen von 500 kg, dann wird das Mehl in einem Holzkasten unter dauerndem Umschaufeln mit 60—70% seines Gewichts einer 10 prozent. Sodalösung durchfeuchtet, 2 Stunden lang zum Austrocknen auf Sacktuch- oder Papierunterlagen ausgebreitet und durch ein Einfüllrohr (*a*) in einen Extraktionszylinder von 3 cbm Inhalt (*b*), dessen Boden mit einer Strohunterlage bedeckt ist, gebracht. Mittels komprimierten Stickstoffs wird dann die erforderliche Menge Äther aus einem außerhalb des Fabrikationsgebäudes in die Erde eingelassenen Tank (*c*) hochgedrückt, das Drogenmehl damit überschichtet und mit Hilfe einer eingebauten Heizschlange langsam erwärmt, daß der Äther zum leichten Sieden gelangt und in einem gut arbeitenden Rückflußkühler (*d*) wieder kondensiert wird. Nach Verlauf von 2 Stunden wird der erste Auszug nach einer tiefer gelegenen, etwa 1 cbm fassenden Destillationsblase (*e*) abgelassen, ein Teil des Äthers durch einen Kühler (*g*) nach dem Behälter (*c*) zurückdestilliert und frisches Extraktionsmittel über die Droge geleitet. Beim 5. oder 6. Auszuge wird diese erschöpft sein,

was man dadurch kontrolliert, daß man 250 ccm ätherische Lösung über 10 ccm einer einprozent. Essigsäure abdestilliert, den Rückstand filtriert, mit Ammoniak abstumpft und mit Kaliumcarbonatlösung versetzt. Bleibt eine Fällung aus, so ist die Extraktion beendet, und man destilliert den in der Droge zurückgehaltenen Äther durch den Kühler (*g*) nach dem Tank (*c*) ab. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden in der Blase (*e*) bis auf ungefähr 80 Liter eingeengt, am Boden befindliche wäßrige Anteile abgezogen, zweimal ausgeäthert, diese Auszüge mit der übrigen Lauge wieder vereinigt und in einer kleineren Blase von nur etwa 100 Liter Inhalt (*f*) vollständig vom Äther befreit. Um Verunreinigungen durch Rostbildung von vornherein auszuschalten, müssen sämtliche Teile der Extraktionsapparatur aus Kupfer angefertigt sein. Den in der Blase zurückgebliebenen öligen Rückstand nimmt man mit 5 prozent. Essigsäure bis zur schwach saueren Reaktion auf, filtriert, schüttelt dreimal mit Äther aus und übersättigt die wäßrige Lösung mit Natriumcarbonat. Durch 5—6 maliges Ausäthern derselben, Trocknen und Abdestillieren der ätherischen Lösung erhält man das Scopolamin als einen gelblichen Sirup, der direkt auf das Hydrobromid verarbeitet wird, weil die freie Base sonst außerordentlich schwer zur Krystallisation zu bringen ist.



Scopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4HBr + 3H_2O$

Nachdem man die Rohbase in der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst hat, stellt man die erforderliche Menge 50 proz. alkoholischer Bromwasserstoffsäure her, indem

man Bromwasserstoff aus rotem Phosphor und Brom nach der bekannten Methode entwickelt und in Alkohol einleitet, und setzt diese bis zur schwach saueren Reaktion zu der Scopolaminlösung. Dann fügt man reines Aceton bis zur beginnenden Trübung zu, bringt diese aber durch Zugabe von etwas absolutem Alkohol wieder zum Verschwinden, und impft mit einigen Körnchen des krystallisierten Salzes, worauf die Krystallisation beginnt. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank ist diese beendet, die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Aceton gewaschen und mit 80% ihres Gewichtes an destilliertem Wasser gelöst. Zur Entfärbung fügt man etwas Tierkohle zu und filtriert in flache Schalen, in denen das reine Salz nach Impfung mit einem Krystall im Eisschrank innerhalb 2 Tagen auskrystallisiert. Die aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und auf Tontellern bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt des bei 100° entwässerten Salzesbeträgt 180°.

Die wäßrigen Mutterlaugen können nochmals zur Krystallisation gebracht werden, während aus den alkoholischen Endlaugen nach Verdünnung derselben mit Wasser die Base mittels Natriumbicarbonat gefällt und erneut umgesetzt wird. Die Ausbeute an Hydrobromid beträgt, bezogen auf die verwendete Droge, durchschnittlich 0,17%.

Das Hydrobromid bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung der reinen Base und deren Salze.

Scopolaminbase

Gereinigtes Hydrobromid wird in der fünffachen Menge kalten destillierten Wassers gelöst, daraus die Base mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat abgeschieden und mit Chloroform aufgenommen. Nach Abdunsten des letzteren hinterbleibt das Scopolamin als eine dickflüssige Masse, die mit möglichst wenig Äther gelöst und durch Verdunstung desselben nach vorheriger Impfung in krystallisierter Form erhalten werden kann. Schmp. 59°.

Das Sulfat, Hydrochlorid und Hydrojodid werden durch Neutralisation der so gewonnenen Base mit den entsprechenden Säuren in 50 prozent. alkoholischer Lösung, Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung, Impfung und langsamer Krystallisation der Laugen im Eisschrank dargestellt.